

氏 名	やまね のりゆき 山根 典之
学 位 の 種 類	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	富理工博甲第 137 号
学位授与年月日	平成 30 年 3 月 23 日
専 攻 名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当
学 位 論 文 題 目	Co 系触媒による燃料合成技術の研究開発
論 文 審 査 委 員 (委員長)	松田 健二 遠田 浩司 宮崎 章 椿 範立

学位論文の要旨

学位論文題目 「Co系触媒による燃料合成技術の研究開発」
(Development of Fuel Synthesis Technology Using Co-based Catalyst)

ナノ新機能物質科学専攻
氏名 山根 典之

本研究では、クリーン燃料製造技術、地球温暖化対策技術の一つとして注目される、C1化学による燃料合成用触媒の研究開発を行った。Co系触媒を使用するFT合成反応、ヒドロホルミル化反応について検討し、種々触媒を調製した上で構造解析と反応特性の評価結果を総合的に結び付けることで高性能触媒を提案した。

大規模プラント向け高活性FT合成触媒では、コバルト担持量、 SiO_2 担体中の不純物濃度を制御して高活性触媒とした上で、触媒調製時のコバルト前駆体および貴金属系助触媒の微量添加について検討した。コバルト前駆体として、酢酸コバルトを使用すると SiO_2 担体との強い相互作用の結果、還元されにくい小粒子径のコバルト粒子を形成することができ、貴金属系助触媒の微量添加によって水素還元が促進されることで、極めて活性が高い触媒を開発した。また、コバルトと貴金属系助触媒の共担持でも逐次担持とほぼ同等の活性を示し、水素還元処理時の触媒単位重量当たりの水素流量についても低下可能であることより、触媒製造コストの観点からも実用化に資する触媒であると考えられる。

天然炭素由来の炭素担体を用いたFT合成触媒では、天然炭素由来の炭素担体のユニークな特性に着目し、資源量が豊富な米ぬかを天然炭素として、水熱処理によって触媒を調製した。化学品由来の炭素源：グルコースから調製した炭素担体では、水熱処理にて調製される触媒のコバルト含有量は著しく少ない。一方、米ぬかを炭素源とする触媒ではコバルト含有量が大きくなり、FT合成反応の反応性能を評価したところ、 Al_2O_3 、 SiO_2 等の一般的な担体を用いて調製した触媒と同等以上の反応性能を示した。触媒解析によって、天然炭素由来の炭素担体で高活性となる要因は、ヒドロキシル基、カルボキシル基のような親水性基が表面に存在することで、コバルト粒子が形成されやすいためであることを明らかにした。

ハイブリッド型FT合成触媒によるガソリン製造では、マイクロチャネルリアクターへの触媒充填を想定し、ゼオライト被膜をFT合成触媒の外表面に形成するカプセル触媒において、従来よりも粒子径が小さい小型カプセル触媒を調製し、反応特性を評価した。数mm程度の粒子径の従来のカプセル触媒と比較して、小型カプセル触媒では水熱合成によって形成されるゼオライトの結晶性が高く、ブレンステッド酸点が強いことから、クラッキング・異性化の活性が高くなり、1段プロセスでガソリン製造を高収率で

可能であることを示した。ゼオライト被膜上での反応は吸熱反応であることから、リアクター内での総発熱量を低下可能であることから、FT合成触媒単独と比較して熱安定性が高く、実用化が期待される触媒であることが明らかとなった。

また、カプセル触媒の性能向上の可能性を検討するため、コア触媒の高性能化を試みた。コア触媒はコバルト担持量増加により高活性となり、カプセル触媒の活性も向上するが、ゼオライト被膜の厚さはコバルト担持量の増加と共に小さくなり、コア触媒のコバルト担持量が30wt%の場合には、ゼオライト被膜にクラックの形成が確認された。また、コア触媒の調製において酢酸コバルト前駆体を使用すると、従来の硝酸コバルト前駆体を使用する場合と比較して、寿命延長可能であることが明らかとなった。また、マイクロチャネルリアクターへの充填を想定して粒子径:100 μm 程度の小型コア触媒を用いる場合、水熱合成によって棒状の塊が形成され、ロスが生じていたが、粒子径を300~500 μm とするとロスがほとんどなく、カプセル触媒の収率が改善されることを確認した。

Coナノ粒子触媒を用いたヒドロホルミル化反応では、不均一系Co触媒として非担持型のCoナノ粒子の反応特性をCo/SiO₂触媒と比較した。Coナノ粒子とCo/SiO₂触媒におけるCoの平均粒子径は4~5nm程度と同等であったが、Coナノ粒子では、Co/SiO₂触媒において反応に寄与しない担体との界面分を活用可能であることから、活性が高くなることを見出した。また、反応性能の反応温度、反応圧力依存性を評価したところ、反応温度は90~130℃の範囲で高温が有利であること、反応圧力は4~6MPaの範囲で高压が有利であることを確認した。

Co 系触媒による燃料合成技術の研究開発
(Development of Fuel Synthesis Technology Using Co-based Catalyst)

【論文審査の結果の要旨】 (山根)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を平成 30 年 1 月 17 日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

天然ガス、石炭、バイオマス等のエネルギーを改質して得られる合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）を原料とした C1 化学による燃料合成は、クリーン燃料創出の観点から注目されており、地球温暖化対策としての CO₂ 有価化への展開も考えられる。本論文は合成ガスを原料とした FT 合成反応による合成油製造、さらにクラッキング・異性化反応を組み合わせたガソリンの選択製造、ヒドロホルミル化反応によるアルデヒド製造において新規触媒を研究した。

本論文は七章から構成される。

第一章は C1 化学による燃料合成の従来技術である。

第二章は大規模プラントへの適用を想定した Co/SiO₂ 系 FT 合成触媒に関する研究である。触媒製造におけるコバルト前駆体として、酢酸コバルトを使用すると SiO₂ 担体との強い相互作用の結果、還元されにくい小粒子径のコバルト粒子を形成することができ、貴金属系助触媒の微量添加によってコバルト粒子の水素還元が促進されることで、従来にない極めて活性が高い触媒を創出した。触媒構造解析の他、TPR による還元性評価等の評価手法を駆使し、微量の貴金属助触媒がコバルト粒子近傍に存在することで、効率的に還元性が改善されていることを明らかにした。また、コバルトと貴金属系助触媒の共担持でも逐次担持とほぼ同等の活性を示すこと、貴金属系助触媒を微量添加した触媒では水素還元処理時の触媒単位重量当たりの水素流量についても低下可能であることより、触媒製造コストの観点からも実用化に資する触媒である。

第三章では、天然炭素由来の炭素担体を用いた新しい FT 合成触媒を探索するため、資源量が豊富な米ぬかを使用して水熱処理によって触媒を調製した。比較のために調製したグルコース由来の炭素担体では、水熱処理にて調製される触媒のコバルト含有量は著しく少なくなる一方、米ぬかを炭素源とする触媒ではコバルト含有量が大きくなり、FT 合成反応の反応性能を評価したところ、Al₂O₃、SiO₂ 等の一般的な担体を用いて調製した触媒と同等以上の反応性能を示した。米ぬかに存在する微量成分である Mn は最終触媒構造に含まれ、助触媒として機能することで選択性向上を実現できた。米ぬかを炭素源とする触媒でコバルト担持量が多くなる要因を解明するため触媒解析を行い、天然炭素由来の炭素担体ではヒドロキシル基、カルボキシル基のような親水性基が表面に存在し、コバルト粒子が形成されやすいためであることを明らかとした。

第四章はFT合成触媒の外表面をHZSM-5ゼオライトにて被覆したカプセル触媒に関する内容である。マイクロチャネルリアクターへの触媒充填を想定し、従来の数 mm の粒子径のカプセル触媒と比較して、粒子径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度と小さいカプセル触媒を調製し、反応特性を明らかにした。小型カプセル触媒ではクラッキング・異性化の活性が高いことから、反応生成物の炭素数分布はシュルツ-フロリー則から大きく外れており、一段プロセスでも高収率でガソリンを製造可能な触媒である。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ によって、小型カプセル触媒では水熱合成によって形成されるゼオライトの結晶性が高く、ブレンステッド酸点が強いことを明らかにした。

第五章は第四章で開発した小型カプセル触媒の高性能化に関する研究である。FT合成触媒の担持量を増加することで活性は高くなるが、HZSM-5ゼオライト被膜の厚さは薄くなり、コバルト担持量が 20wt%を超えると HZSM-5 被膜にクラックの形成が確認され、炭素数分布制御は難しくなる。また、FT合成触媒のコバルト前駆体として酢酸コバルトを使用すると、活性低下速度を低減可能であることを示し、寿命延長を実現できることを示した。更に、小型カプセル触媒を調製するための水熱合成では、マイクロリアクターへの充填が不可能な比較的大きい棒状の塊が形成されていたが、粒子径を $300\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ とすることでロスが無くなり、カプセル触媒製造時の収率を改善した。

第六章ではヒドロホルミル化反応において、コバルトナノ粒子を触媒とした研究である。活性が低い従来の不均一系触媒では、活性金属と担体の界面分の金属は反応に寄与しないが、非担持型のナノ粒子を適用することで、活性表面積の向上を狙った。比較のために調製した Co/SiO_2 のコバルト粒子と、非担持型のコバルトナノ粒子の粒子径は同等であったが、非担持型コバルトナノ粒子の方が高い活性を示し、活性は反応に寄与するコバルト表面積に依存することを明らかとした。

第七章は上記内容のまとめである。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文 4 報として掲載された。

当審査委員会は以上を総合的に判断した結果、審査論文は、エネルギー、環境、無機化学合成、触媒調製諸分野において、学術的価値のある知見を与えていると判断し、博士の学位論文として十分な価値を有し、博士の学位を授与するに値する論文であると判定した。